

高エネルギー中間体を經由する結合開裂反応の開発

研究代表者 太田英介
(理工学術院総合研究所 次席研究員 (研究院講師))

1. 研究課題

有機合成化学は結合形成反応を軸として発展してきたが、結合の「形成」と「切断」は表裏一体であり、望みの結合を選択的かつ穏和に切断できる反応はより高度な分子構築を可能とする。本研究では、光エネルギーを利用して従来の有機合成反応では困難な σ 結合開裂反応の開発を目指した。

2. 主な研究成果

σ 結合の開裂反応

有機分子が持つ結合の中でも最も強固な σ 結合は、高い結合解離エネルギー (Bond Dissociation Energy: BDE) を持つ。そのため、均等開裂には紫外光の照射や強力な酸化剤などを必要とするが、これらの過酷な反応条件は多官能基型の基質に適用することは出来ない。本研究課題では、酸素原子などのヘテロ原子 X に配位し、BDE を低下させる遷移金属触媒に着目して研究を開始した。

遷移金属触媒 M と Ir 触媒存在下青色 LED を照射すると、環状エーテルの炭素-酸素 σ 結合が開裂することを見出した。光触媒スクリーニングの結果、Ir(ppy)₃ が本反応に適していることを明らかにした。また溶媒に 1,2-DCE を用いた時最も効率よく開裂反応が進行した。 σ 結合開裂により生じた炭素ラジカルは、水素原子ドナーを利用して捕捉することが可能であった。この際、水素原子ドナーはチオール類、フェノール類よりも 1,4-CHD が効率よく開環体を与えることが分かった。

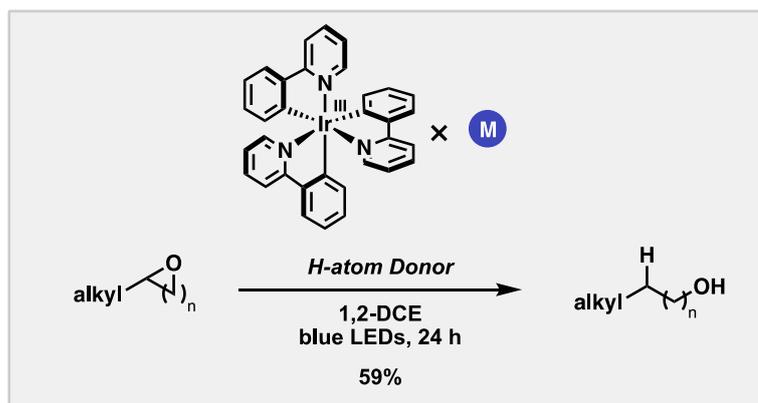


図 1. 光触媒と遷移金属触媒の協働触媒系を利用した σ 結合開裂反応

3. 共同研究者

山口 潤一郎 (先進理工学部・応用化学科・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

“A Redox Strategy for Light-Driven, Out-of-Equilibrium Isomerizations and Application to Catalytic C–C Bond Cleavage Reactions” Ota, E.; Wang, H.; Frye, N. L.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1457.

Most Read Articles in January in 2019

4.2 総説・著書

該当なし

4.3 招待講演

該当なし

4.4 受賞・表彰

該当なし

4.5 学会および社会的活動

「 α -ジアゾエステル分子内 Buchner 反応による 5,7 縮環骨格構築法の開発」(口頭)
星 貴之・太田英介・山口潤一郎

日本化学会第 99 春季年会 (2F1-47)、甲南大学岡本キャンパス 兵庫、3 月 17 日

5. 研究活動の課題と展望

本研究で目的とする炭素-酸素 σ 結合の開裂反応を実現するため、より酸素親和性の高い遷移金属触媒を利用し、革新的な変換反応を目指す。